

**PCT** WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
 Internationales Büro  
 INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
 INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)



<p>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> : <b>C08F 4/52, 4/646, 110/06</b></p>	<b>A1</b>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 99/61487</b></p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 2. Dezember 1999 (02.12.99)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/03416</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 18. Mai 1999 (18.05.99)</p> <p>(30) Prioritätsdaten:            198 23 172.5      23. Mai 1998 (23.05.98)      DE            198 23 171.7      23. Mai 1998 (23.05.98)      DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): TARGOR GMBH [DE/DE]; Rheinstrasse 4 G, D-55116 Mainz (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und            (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BOHNEN, Hans [DE/DE]; Grenzstrasse 146, D-47441 Moers (DE). GÖRES, Markus [DE/DE]; Im Bubenhain 3, D-65760 Eschborn (DE). FRITZE, Cornelia [DE/DE]; Geisenheimer Strasse 97, D-60529 Frankfurt am Main (DE).</p> <p>(74) Anwalt: ACKERMANN, Joachim; Aventis Research &amp; Technology GmbH &amp; Co. KG, Patent- und Lizenzabteilung, Industriepark Höchst, Gebäude K 801, D-65926 Frankfurt am Main (DE).</p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: BR, CN, JP, KR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p><b>Veröffentlicht</b>  <i>Mit internationalem Recherchenbericht.            Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p>	
<p>(54) Title: CATALYST SYSTEM AND THE USE OF SAID CATALYST SYSTEM FOR POLYMERISING PROPYLENE</p> <p>(54) Bezeichnung: KATALYSATORSYSTEM UND SEINE VERWENDUNG ZUR POLYMERISATION VON PROPYLEN</p> <p>(57) Abstract</p> <p>The invention relates to catalyst systems and to their use for polymerising propylene. The inventive catalyst system contains at least one metallocene in the form of a rac-meso-isomer mixture, at least one organoboroaluminium compound, at least one inert support, at least one Lewis base and optionally, at least one other organometallic compound.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Die vorliegende Erfindung betrifft Katalysatorsysteme und ihre Verwendung in der Polymerisation von Propylen, wobei das Katalysatorsystem mindestens ein Metallocen als rac-meso-Isomerengemisch, mindestens eine Organoboraluminiumverbindung, mindestens einen inertisierten Träger, mindestens eine Lewis Base und gegebenenfalls mindestens eine weitere Organometallverbindung enthält.</p>		

**LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CJ	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

## Beschreibung

Katalysatorsystem und seine Verwendung zur Polymerisation von Propylen

5 Die vorliegende Erfindung betrifft Katalysatorsysteme und ihre Verwendung in der Polymerisation von Propylen.

Verfahren zur Herstellung von Polyolefinen mit Hilfe von löslichen, homogenen Katalysatorsystemen, bestehend aus einer Übergangsmetallkomponente vom Typ  
10 eines Metallocens und einer Cokatalysator-Komponente vom Typ eines Aluminoxans, einer Lewis-Säure oder einer ionischen Verbindung sind bekannt. Diese Katalysatoren liefern bei hoher Aktivität Polymere und Copolymere mit enger Molmassenverteilung.

15 Bei Polymerisationsverfahren mit löslichen, homogenen Katalysatorsystemen bilden sich starke Beläge an Reaktorwänden und Rührer aus, wenn das Polymer als Feststoff anfällt. Diese Beläge entstehen immer dann durch Agglomeration der Polymerpartikel, wenn Metallocen und/oder Cokatalysator gelöst in der Suspension vorliegen. Derartige Beläge in den Reaktorsystemen müssen regelmäßig entfernt  
20 werden, da diese rasch erhebliche Stärken erreichen, eine hohe Festigkeit besitzen und den Wärmeaustausch zum Kühlmedium verhindern. Industriell in den modernen Polymerisationsverfahren in flüssigem Monomer oder in der Gasphase sind solche homogenen Katalysatorsysteme nicht einsetzbar.

25 Zur Vermeidung der Belagbildung im Reaktor sind geträgerte Katalysatorsysteme vorgeschlagen worden, bei denen das Metallocen und/oder die als Cokatalysator dienende Aluminiumverbindung auf einem anorganischen Trägermaterial fixiert werden.

30 Aus EP-A-0,576,970 sind Metallocene und entsprechende geträgerte Katalysatorsysteme bekannt.

Hochaktive geträgerte Katalysatorsysteme zur Darstellung von technisch relevanten Polyolefinen mit hoher Taktizität und hohem Schmelzpunkt, insbesondere von Polypropylenen, enthalten ansa-Metallocene in racemischer bzw. pseudo-racemischer Form und sind beispielsweise aus EP-A-0,530,647; EP-A-0,576,970 und EP-A-0,653,433 bekannt.

Ansa-Metallocene fallen in der Synthese als Isomergemische (rac-Form und meso-Form bzw. pseudo-rac-/pseudo-meso-Form) an, so daß ein zusätzlicher und aufwendiger Verfahrensschritt zur Trennung von rac- und meso-Form (bzw. der pseudo-Formen) notwendig ist. Eine Definition der Begriffe rac- bzw. Meso-Form ist Brinzinger et al., Journal of Organometallic Chemistry, 232 (1982) Seite 233 und Schlögl, Top. Stereochem., 1 (1967) Seite 39 ff. zu entnehmen.

Außerdem hat Methylaluminiumoxan (MAO) als bisher wirksamster Cokatalysator den Nachteil in hohem Überschuß eingesetzt werden zu müssen. Derartige Aluminoxane werden beispielsweise in JACS 117 (1995), 6465-74, Organometallics 13 (1994), 2957-2969, beschrieben.

Die Darstellung kationischer Alkylkomplexe eröffnet den Weg MAO freie Katalysatoren mit vergleichbarer Aktivität zu erhalten, wobei der Cokatalysator nahezu stöchiometrisch eingesetzt werden kann.

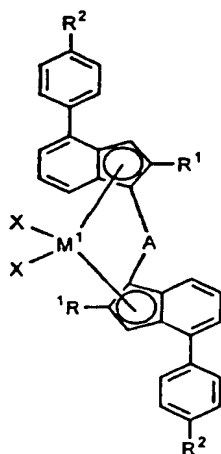
Eine industrielle Nutzung von Metallocen-Katalysatoren fordert wie bereits beschrieben eine Heterogenisierung des Katalysatorsystems, um eine entsprechende Morphologie des resultierenden Polymers zu gewährleisten. Die Trägerung von kationischen Metallocen-Katalysatoren auf Basis von Borat-Anionen ist in WO-91/09882 beschrieben. Dabei wird das Katalysatorsystem, durch Aufbringen einer Dialkylmetallocen-Verbindung und einer Brönsted-sauren, quatären Ammonium-Verbindung, mit einem nichtkoordinierenden Anion wie Tetrakis-pentafluorphenylborat, auf einen anorganischen Träger, gebildet. Das Trägermaterial wird zuvor mit einer Trialkylaluminium-Verbindung modifiziert. Nachteil dieses Trägerungsverfahrens ist, daß nur ein geringer Teil des eingesetzten

Metallocens durch Physisorption an einem Trägermaterial fixiert ist. Bei der Dosierung des Katalysatorsystems in den Reaktor kann dann das Metallocen leicht von der Trägeroberfläche abgelöst werden. Dies führt zu einer teilweise homogen verlaufenden Polymerisation, was eine unbefriedigende Morphologie des Polymers zur Folge hat.

Es bestand somit die Aufgabe, ein kostengünstiges, hochaktives Katalysatorsystem zur Herstellung von Polypropylen mit hoher Taktizität und hohem Schmelzpunkt zu finden sowie ein einfaches und wirtschaftliches Verfahren zur Herstellung eines solchen Katalysatorsystems, das keine zusätzliche Trennung von rac- und meso-Form der enthaltenen Metallocenkomponenten erfordert und auf Aluminoxane wie Methylaluminoxan (MAO) als CoKatalysator verzichtet.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß durch ein Katalysatorsystem, das mindestens ein Metallocen als rac-meso-Isomerengemisch, mindestens eine Organobor-aluminiumverbindung, mindestens einen inertisierten Träger, mindestens eine Lewis Base und gegebenenfalls mindestens eine weitere Organometallverbindung enthält, die der Erfindung zugrunde liegende Aufgabe gelöst wird.

Die vorliegende Erfindung betrifft somit ein Katalysatorsystem enthaltend  
a) mindestens ein substituiertes Metallocen der Formel A



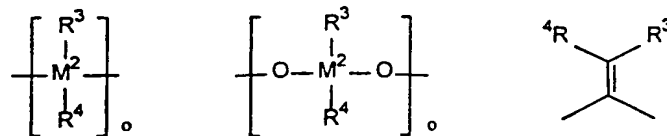
(A)

worin

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, eine C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Kohlenwasserstoffgruppe wie beispielsweise eine C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylgruppe, bevorzugt Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, sec-Butyl, iso-Butyl, tert.-Butyl, Pentyl und Hexyl, eine C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Arylgruppe, eine C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-Alkenylgruppe, mit der Einschränkung, daß R<sup>1</sup> nicht Methyl ist, wenn R<sup>2</sup> gleich Wasserstoff ist,

M<sup>1</sup> ein Übergangsmetall der Gruppe 4, 5 oder 6 des Periodensystems der Elemente ist, wie beispielsweise Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob, Tantal, Chrom, Molybdän oder Wolfram, bevorzugt Titan, Zirkonium, Hafnium, besonders bevorzugt Zirkonium, ist,

A eine Verbrückung der Formel



oder =BR<sup>3</sup>, AlR<sup>3</sup>, -S-, -SO-, -SO<sub>2</sub>-, =NR<sup>3</sup>, =PR<sup>3</sup>, =P(O)R<sup>3</sup>, o-Phenylen, 2,2'-Biphenylen ist,

worin

M<sup>2</sup> Kohlenstoff, Silizium, Germanium, Zinn, Stickstoff oder Phosphor ist, bevorzugt Kohlenstoff, Silizium oder Germanium, insbesondere Kohlenstoff oder Silizium,

o gleich 1, 2, 3 oder 4 ist, bevorzugt 1 oder 2,

R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> unabhängig voneinander gleich oder verschieden ein Wasserstoffatom, Halogen, eine C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-kohlenstoffhaltige Gruppe wie (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)-Alkyl, insbesondere eine Methylgruppe, (C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>)-Aryl, insbesondere eine Phenyl- oder Naphthylgruppe, (C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>)-Alkoxy, (C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>)-Alkenyl, (C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>)-Arylalkyl, (C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>)-Alkylaryl, (C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)-Aryloxy, (C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>)-Fluoralkyl, (C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)-Halogenaryl, (C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>)-Alkynyl, C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylsilyl- wie beispielsweise Trimethylsilyl, Triethylsilyl, tert.-Butyldimethylsilyl, C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>-Arylsilyl- wie beispielsweise Triphenylsilyl, oder C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>-

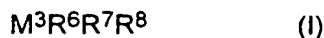
Alkylarylsilyl- wie beispielsweise Dimethylphenylsilyl, Diphenylsilyl oder Diphenyl-tert.-butylsilyl bedeuten und R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> gemeinsam ein mono- oder polycyclisches Ringsystem bilden können, und

A bevorzugt für Dimethylsilandiyl, Dimethylgermandiyl, Ethyliden, Methylethyliden, 1,1-Dimethylethyliden, 1,2-Dimethylethyliden, Tetramethylethyliden, Isopropyliden, Phenylmethylmethyliden, Diphenylmethyliden, besonders bevorzugt Dimethylsilandiyl, Dimethylgermandiyl oder Ethyliden, steht,

X gleich oder verschieden für ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom wie Fluor, Chlor, Brom oder Iod, eine Hydroxylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylgruppe wie beispielsweise Methyl, Ethyl, Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec-Butyl, tert.-Butyl, Hexyl, Cyclohexyl, eine C<sub>6</sub>-C<sub>15</sub>-Arylgruppe wie beispielsweise Phenyl, Naphthyl, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkoxygruppe wie beispielsweise Methoxy, Ethoxy, tert.-Butoxy, eine C<sub>6</sub>-C<sub>15</sub>-Aryloxygruppe, eine Benzylgruppe, eine NR<sup>5</sup><sub>2</sub>-Gruppe, wobei R<sup>5</sup> gleich oder verschieden eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylgruppe, insbesondere Methyl und/oder Ethyl, eine C<sub>6</sub>-C<sub>15</sub>-Arylgruppe, eine (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si-Gruppe steht, bevorzugt ein Chloratom, ein Fluoratom, eine Methylgruppe, eine Benzylgruppe, eine NMe<sub>2</sub>-Gruppe, besonders bevorzugt ein Chloratom oder eine Methylgruppe, steht,

wobei das Verhältnis von rac-Isomer zu meso-Isomer des Metallocens der Formel (A) im erfindungsgemäßen Katalysatorsystem zwischen 1:10 und 2:1, bevorzugt zwischen 1:2 und 3:2, liegt,

b) mindestens eine Lewis-Base der Formel I,



worin

R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> und R<sup>8</sup> gleich oder verschieden sind und für ein Wasserstoffatom, eine C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl-, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Halogenalkyl-, C<sub>6</sub>-C<sub>40</sub>-Aryl-, C<sub>6</sub>-C<sub>40</sub>-Halogenaryl-, C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Alkylaryl- oder C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalkyl-Gruppe stehen, wobei gegebenenfalls zwei Reste oder alle drei Reste R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> und R<sup>8</sup> über C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-Kohlenstoffeinheiten miteinander

verbunden sein können und

M<sup>3</sup> für ein Element der V. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente steht,

c) einen Träger,

5 d) mindestens eine Organobor-aluminium-Verbindung, die aus Einheiten der Formel

II



worin

R<sup>9</sup> und R<sup>10</sup> gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein

10 Halogenatom, eine C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>-kohlenstoffhaltige Gruppe, insbesondere C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkoxy, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Aryl, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Halogenaryl, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Aryloxy, C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalkyl, C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Halogenarylalkyl, C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Alkylaryl, C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Halogenalkylaryl sind oder R<sup>9</sup> kann eine

15 -OSiR<sub>3</sub>-Gruppe sein, worin R gleich oder verschieden sind und die gleiche Bedeutung wie R<sup>9</sup> haben,

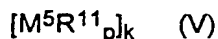
M<sup>4</sup> gleich oder verschieden ist und für ein Element der 3. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente steht und

i und j jeweils eine ganze Zahl 0, 1 oder 2 steht,

20 aufgebaut ist und die kovalent an den Träger gebunden ist,

sowie gegebenenfalls

e) eine Organometallverbindung der Formel V



worin

25 M<sup>5</sup> ein Element der I., II. und III. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente ist,

R<sup>11</sup> gleich oder verschieden ist und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>-kohlenstoffhaltige Gruppe, insbesondere C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl-, C<sub>6</sub>-C<sub>40</sub>-Aryl-, C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Aryl-alkyl oder C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Alkyl-aryl-Gruppe bedeutet,

30

p eine ganze Zahl von 1 bis 3 und



k ist eine ganze Zahl von 1 bis 4 ist.

Bevorzugt handelt es sich bei den Lewis-Basen der Formel (I) um solche bei denen  $M^3$  für Stickstoff oder Phosphor steht. Beispiele für derartige Verbindungen sind

5 Triethylamin, Triisopropylamin, Triisobutylamin, Tri(n-butyl)amin, N,N-Dimethylanilin, N,N-Diethylanilin, N,N-2,4,6-Pentamethylanilin, Dicyclohexylamin, Pyridin, Pyrazin, Triphenylphosphin, Tri(methylphenyl)phosphin und Tri(dimethylphenyl)phosphin.

Die Trägerkomponente des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems kann ein beliebiger organischer oder anorganischer, inerte Feststoff sein, insbesondere ein

10 poröser Träger wie Talk, anorganische Oxide und feinteilige Polymerpulver (z.B. Polyolefine).

Geeignete anorganische Oxide finden sich in den Gruppen 2,3,4,5,13,14,15 und 16 des Periodensystems der Elemente. Beispiele für als Träger bevorzugte Oxide

15 umfassen Siliciumdioxid, Aluminiumoxid, sowie Mischoxide der beiden Elemente und entsprechende Oxid-Mischungen. Andere anorganische Oxide, die allein oder in Kombination mit den zuletzt genannten bevorzugten oxiden Trägern eingesetzt werden können, sind z.B. MgO, ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> oder B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, um nur einige zu nennen.

Die verwendeten Trägermaterialien weisen eine spezifische Oberfläche im Bereich

20 von 10 bis 1000 m<sup>2</sup>/g, ein Porenvolumen im Bereich von 0,1 bis 5 ml/g und eine mittlere Partikelgröße von 1 bis 500 µm auf. Bevorzugt sind Träger mit einer spezifischen Oberfläche im Bereich von 50 bis 500 µm, einem Porenvolumen im Bereich zwischen 0,5 und 3,5 ml/g und einer mittleren Partikelgröße im Bereich von

25 5 bis 350 µm. Besonders bevorzugt sind Träger mit einer spezifischen Oberfläche im Bereich von 200 bis 400 m<sup>2</sup>/g, einem Porenvolumen im Bereich zwischen 0,8 bis 3,0 ml/g und einer mittleren Partikelgröße von 10 bis 200 µm.

Wenn das verwendete Trägermaterial von Natur aus einen geringen

30 Feuchtigkeitsgehalt oder Restlösemittelgehalt aufweist, kann eine Dehydratisierung oder Trocknung vor der Verwendung unterbleiben. Ist dies nicht der Fall, wie bei

dem Einsatz von Silicagel als Trägermaterial, ist eine Dehydratisierung oder Trocknung empfehlenswert. Die thermische Dehydratisierung oder Trocknung des Trägermaterials kann unter Vakuum und gleichzeitiger Inertgasüberlagerung (z.B. Stickstoff) erfolgen. Die Trocknungstemperatur liegt im Bereich zwischen 100 und 1000 °C, vorzugsweise zwischen 200 und 800 °C. Der Parameter Druck ist in diesem Fall nicht entscheidend. Die Dauer des Trocknungsprozesses kann zwischen 1 und 24 Stunden betragen. Kürzere oder längere Trocknungsdauern sind möglich, vorausgesetzt, daß unter den gewählten Bedingungen die Gleichgewichtseinstellung mit den Hydroxylgruppen auf der Trägeroberfläche erfolgen kann, was normalerweise zwischen 4 und 8 Stunden erfordert.

Eine Dehydratisierung oder Trocknung des Trägermaterials ist auch auf chemischem Wege möglich, indem das adsorbierte Wasser und die Hydroxylgruppen auf der Oberfläche mit geeigneten Inertisierungsmitteln zur Reaktion gebracht werden. Durch die Umsetzung mit dem Inertisierungsreagenz können die Hydroxylgruppen vollständig oder auch teilweise in eine Form überführt werden, die zu keiner negativen Wechselwirkung mit den katalytisch aktiven Zentren führen. Geeignete Inertisierungsmittel sind beispielsweise Siliciumhalogenide und Silane, wie Siliciumtetrachlorid, Chlortrimethylsilan, Dimethylaminotrichlorsilan oder metallorganische Verbindungen von Aluminium-, Bor und Magnesium wie beispielsweise Trimethylaluminium, Triethylaluminium, Triisobutylaluminium, Triethylboran, Dibutylmagnesium. Die chemische Dehydratisierung oder Inertisierung des Trägermaterials erfolgt beispielsweise dadurch, daß man unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß eine Suspension des Trägermaterials in einem geeigneten Lösemittel mit dem Inertisierungsreagenz in reiner Form oder gelöst in einem geeigneten Lösemittel zur Reaktion bringt. Geeignete Lösemittel sind z.B. aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe wie Pentan, Hexan, Heptan, Toluol oder Xylol. Die Inertisierung erfolgt bei Temperaturen zwischen 25 °C und 120 °C, bevorzugt zwischen 50 und 70 °C. Höhere und niedrigere Temperaturen sind möglich. Die Dauer der Reaktion beträgt zwischen 30 Minuten und 20 Stunden, bevorzugt 1 bis 5 Stunden. Nach dem vollständigen Ablauf der chemischen

Dehydratisierung wird das Trägermaterial durch Filtration unter Inertbedingungen isoliert, ein- oder mehrmals mit geeigneten inerten Lösemitteln wie sie bereits zuvor beschrieben worden sind gewaschen und anschließend im Inertgasstrom oder am Vakuum getrocknet.

5

Organische Trägermaterialien wie feinteilige Polyolefinpulver (z.B. Polyethylen, Polypropylen oder Polystyrol) können auch verwendet werden und sollten ebenfalls vor dem Einsatz von anhaftender Feuchtigkeit, Lösemittelresten oder anderen Verunreinigungen durch entsprechende Reinigungs- und Trocknungsoperationen befreit werden.

10

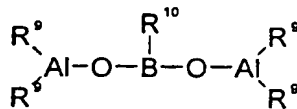
Das erfindungsgemäße Katalysatorsystem enthält als kokatalytisch wirkende chemische Verbindung mindestens eine Organobor-aluminiumverbindung, die Einheiten der Formel (II) enthält. Bevorzugt sind solche Verbindungen der Formel (II), bei denen M<sup>3</sup> für Bor oder Aluminium steht.

15

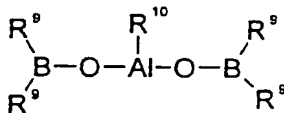
Die Einheiten der Formel (II) enthaltende Verbindung kann als Monomer oder als lineares, cyclisches oder käfigartiges Oligomer vorliegen. Es können auch zwei oder mehr chemische Verbindungen, welche Einheiten der Formel (II) enthalten durch Lewis-Säure-Base Wechselwirkungen oder Kondensationsreaktionen untereinander Dimere, Trimere oder höhere Assoziate bilden. Es können auch Mischungen der beschriebenen Verbindungen eingesetzt werden.

20

Bevorzugte kokatalytisch wirkende Organobor-aluminium-Verbindungen gemäß d) entsprechen den Formeln (III) und (IV),



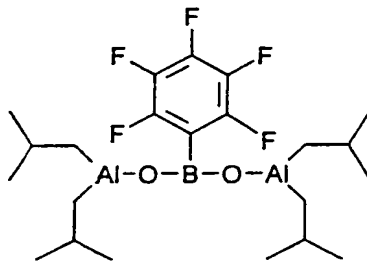
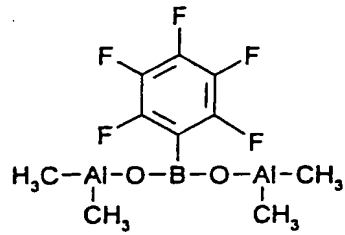
25



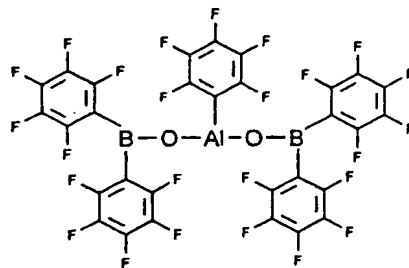
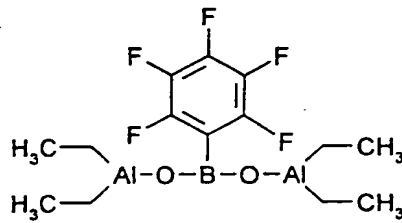
worin R<sup>9</sup> und R<sup>10</sup> die gleiche Bedeutung wie unter Formel (II) haben.

10

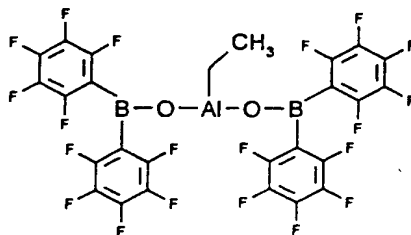
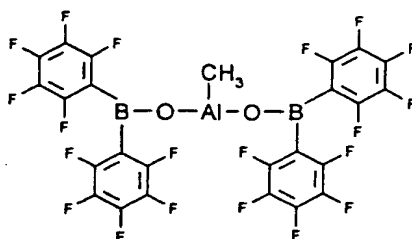
Beispiele für die kokatalytisch wirkenden Verbindungen der Formeln (III) und (IV) sind



5



10



Bei den Organometallverbindungen der Formel (V) handelt es sich vorzugsweise um  
 5 neutrale Lewissäuren worin  $M^5$  für Lithium, Magnesium und/oder Aluminium,  
 insbesondere Aluminium, steht. Beispiele für die bevorzugten Organometall-  
 Verbindungen der Formel (V) sind Trimethylaluminium, Triethylaluminium, Tri-  
 isopropylaluminium, Trihexylaluminium, Trioctylaluminium, Tri-n-butylaluminium, Tri-  
 n-propylaluminium, Triisoprenaluminium, Dimethylaluminiummonochlorid, Diethyl-  
 10 aluminiummonochlorid, Diisobutylaluminiummonochlorid, Methylaluminiumsesqui-  
 chlorid, Ethylaluminiumsesquichlorid, Dimethylaluminiumhydrid, Diethylaluminium-  
 hydrid, Diisopropylaluminiumhydrid, Dimethylaluminium(trimethylsiloxid), Dimethyl-  
 aluminium(triethylsiloxid), Phenylalan, Pentafluorphenylalan und o-Tolylalan

15 Bevorzugt handelt es sich bei dem Metallocen der Formel (A) um die Verbindungen:  
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid  
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)hafniumdichlorid  
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)titandichlorid  
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-methyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid  
 20 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-ethyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid  
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-n-propyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid  
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-iso-propyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

- Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-n-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid  
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-hexyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid  
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-sec-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid  
Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid  
5 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-methyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid  
Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-ethyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid  
Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-n-propyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid  
Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-iso-propyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid  
Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-n-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid  
10 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-hexyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid  
Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-pentyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid  
Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-cyclohexyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid  
Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-sec-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid  
Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid  
15 Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid  
Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-(4'-methyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid  
Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-(4'-ethyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid  
Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-(4'-n-propyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid  
Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-(4'-iso-propyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid  
20 Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-(4'-n-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid  
Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-(4'-hexyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid  
Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-(4'-cyclohexyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid  
Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-(4'-sec-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid  
Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid  
25 Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid  
Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-(4'-methyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid  
Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-(4'-ethyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid  
Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-(4'-n-propyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid  
Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-(4'-iso-propyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid  
30 Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-(4'-n-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid  
Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-(4'-hexyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

- Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-(4'-cyclohexyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid  
Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-(4'-sec-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid  
Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid  
Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid  
5 Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-(4'-methyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid  
Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-(4'-ethyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid  
Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-(4'-n-propyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid  
Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-(4'-iso-propyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid  
Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-(4'-n-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid  
10 Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-(4'-hexyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid  
Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-(4'-cyclohexyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid  
Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-(4'-sec-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid  
Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid  
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-  
15 indenyl)zirkoniumbis(dimethylamid)  
Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdibenzyl  
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdimethyl  
Dimethylgermandiylbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid  
Dimethylgermandiylbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)hafniumdichlorid  
20 Dimethylgermandiylbis(2-propyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)titandichlorid  
Dimethylgermandiylbis(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid  
Ethylidenbis(2-ethyl-4-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid  
Ethylidenbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid  
Ethylidenbis(2-n-propyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid  
25 Ethylidenbis(2-n-butyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)titandichlorid  
Ethylidenbis(2-hexyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdibenzyl  
Ethylidenbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)hafniumdibenzyl  
Ethylidenbis(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)titandibenzyl  
Ethylidenbis(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid  
30 Ethylidenbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)hafniumdimethyl  
Ethylidenbis(2-n-propyl-4-phenyl)-indenyl)titandimethyl

Ethylidenbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumbis(dimethylamid)

Ethylidenbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)hafniumbis(dimethylamid)

Ethylidenbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)titanbis(dimethylamid)

Methylethylidenbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkonumdichlorid

5 Methylethylidenbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)hafniumdichlorid

Phenylphosphandiyl(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkonumdichlorid

Phenylphosphandiyl(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl) zirkonumdichlorid

Phenylphosphandiyl(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl) zirkonumdichlorid

10 Des weiteren sind die Metallocene, bei denen das Zirkoniumfragment „-zirkonium-dichlorid,“ die Bedeutungen

Zirkonium-monochloro-mono-(2,4-di-tert.-butyl-phenolat)

Zirkonium-monochloro-mono-(2,6-di-tert.-butyl-phenolat)

Zirkonium-monochloro-mono-(3,5-di-tert.-butyl-phenolat)

15 Zirkonium-monochloro-mono-(2,6-di-sec.-butyl-phenolat)

Zirkonium-monochloro-mono-(2,4-di-methylphenolat)

Zirkonium-monochloro-mono-(2,3-di-methylphenolat)

Zirkonium-monochloro-mono-(2,5-di-methylphenolat)

Zirkonium-monochloro-mono-(2,6-di-methylphenolat)

20 Zirkonium-monochloro-mono-(3,4-di-methylphenolat)

Zirkonium-monochloro-mono-(3,5-di-methylphenolat)

Zirkonium-monochloro-monophenolat

Zirkonium-monochloro-mono-(2-methylphenolat)

Zirkonium-monochloro-mono-(3-methylphenolat)

25 Zirkonium-monochloro-mono-(4-methylphenolat)

Zirkonium-monochloro-mono-(2-ethylphenolat)

Zirkonium-monochloro-mono-(3-ethylphenolat)

Zirkonium-monochloro-mono-(4-ethylphenolat)

Zirkonium-monochloro-mono-(2-sec.-butylphenolat)

30 Zirkonium-monochloro-mono-(2-tert.-butylphenolat)

Zirkonium-monochloro-mono-(3-tert.-butylphenolat)



- Zirkonium-monochloro-mono-(4-sec.-butylphenolat)  
Zirkonium-monochloro-mono-(4-tert.-butylphenolat)  
Zirkonium-monochloro-mono-(2-isopropyl-5-methylphenolat)  
Zirkonium-monochloro-mono-(4-isopropyl-3-methylphenolat)  
5 Zirkonium-monochloro-mono-(5-isopropyl-2-methylphenolat)  
Zirkonium-monochloro-mono-(5-isopropyl-3-methylphenolat)  
Zirkonium-monochloro-mono-(2,4-bis-(2-methyl-2-butyl)-phenolat)  
Zirkonium-monochloro-mono-(2,6-di-tert.-butyl-4-methyl-phenolat)  
Zirkonium-monochloro-mono-(4-nonylphenolat)  
10 Zirkonium-monochloro-mono-(1-naphtholat)  
Zirkonium-monochloro-mono-(2-naphtholat)  
Zirkonium-monochloro-mono-(2-phenylphenolat)  
Zirkonium-monochloro-mono-(tert. butoxid)  
Zirkonium-monochloro-mono-(N-methylanilid)  
15 Zirkonium-monochloro-mono-(2-tert.-butylanilid)  
Zirkonium-monochloro-mono-(tert.-butylamid)  
Zirkonium-monochloro-mono-(di-iso.-propylamid)  
Zirkonium-monochloro-mono-methyl  
Zirkonium-monochloro-mono-benzyl  
20 Zirkonium-monochloro-mono-neopentyl, hat, Beispiele für die erfindungsgemäßen  
Metallocene.

Weiterhin bevorzugt sind die entsprechenden Zirkondimethyl-Verbindungen und die  
entsprechenden Zirkon- $\eta^4$ -Butadien-Verbindungen, sowie die entsprechenden  
25 Verbindungen mit 1,2-(1-methyl-ethandiyl)-, 1,2-(1,1-dimethyl-ethandiyl)- und  
1,2(1,2-dimethyl-ethandiyl)-Brücke.

Das Verhältnis von rac-Isomer zu meso-Isomer der Metallocenkomponente der  
Formel (A) liegt im erfindungsgemäßen Katalysatorsystem zwischen 1:10 und 2:1,  
30 bevorzugt zwischen 1:2 und 3:2.

Die Herstellungsverfahren für Metallocene der Formel (A) sind z.B. in Journal of Organometallic Chem. 288 (1985) 63 - 67 und in den dort zitierten Dokumenten eingehend beschrieben.

5 Das erfindungsgemäße Katalysatorsystem ist erhältlich durch Umsetzung einer Lewis-Base der Formel (I) und einer Organobor-aluminium-Verbindung, die aus Einheiten der Formel (II) aufgebaut ist, mit einem Träger. Anschließend erfolgt die Umsetzung mit einer Lösung oder Suspension aus einem oder mehreren Metalloccenverbindungen der Formel (VI) und optional einer oder mehrerer  
10 Organometallverbindungen der Formel (V).

Die Aktivierung des Katalysatorsystems kann dadurch wahlweise vor dem Einschleusen in den Reaktor vorgenommen werden oder aber erst im Reaktor durchgeführt werden. Ferner wird ein Verfahren zur Herstellung von Polyolefinen  
15 beschrieben. Die Zugabe einer weiteren chemischen Verbindung, die als Additiv vor der Polymerisation zudosiert wird, kann zusätzlich von Vorteil sein.

Zur Herstellung des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems wird das Trägermaterial in einem organischen Lösemittel suspendiert. Geeignete Lösemittel  
20 sind aromatische oder aliphatische Lösemittel, wie beispielsweise Hexan, Heptan, Toluol oder Xylol oder halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie Methylenchlorid oder halogenierte aromatische Kohlenwasserstoffe wie o-Dichlorbenzol. Der Träger kann zuvor mit einer Verbindung der Formel (V) vorbehandelt werden. Anschließend wird eine oder mehrere Verbindungen der Formel (I) zu dieser Suspension gegeben,  
25 wobei die Reaktionszeit zwischen 1 Minute und 48 Stunden liegen kann, bevorzugt ist eine Reaktionszeit zwischen 10 Minuten und 2 Stunden. Die Reaktionslösung kann isoliert und anschließend resuspendiert werden oder aber auch direkt mit einer kokatalytisch wirkenden Organobor-aluminium-Verbindung, die aus Einheiten gemäß der Formel (II) aufgebaut ist, umgesetzt werden. Die Reaktionszeit liegt dabei  
30 zwischen 1 Minute und 48 Stunden, wobei eine Reaktionszeit von zwischen 10 Minuten und 2 Stunden bevorzugt ist. Bevorzugt ist die Menge von 1 bis 4

Äquivalenten einer Lewis-Base der Formel (I) mit einem Äquivalent einer  
cokatalytisch wirksamen Verbindung die gemäß der Formel (II) aufgebaut ist.  
Besonders bevorzugt ist die Menge von einem Äquivalent einer Lewis-Base der  
Formel (I) mit einem Äquivalent einer cokatalytisch wirksamen Verbindung die  
5 gemäß der Formel (II) aufgebaut ist. Das Reaktionsprodukt dieser Umsetzung ist  
eine metalloceniumbildende Verbindung, die kovalent an das Trägermaterial fixiert  
ist. Es wird nachfolgend als modifiziertes Trägermaterial bezeichnet. Die  
Reaktionslösung wird anschließend filtriert und mit einem der oben genannten  
Lösemittel gewaschen. Danach wird das modifizierte Trägermaterial im Hochvakuum  
10 getrocknet. Das modifizierte Trägermaterial kann nach dem Trocknen wieder  
resuspendiert werden und mit einer Verbindung der Formel (V) nachbehandelt  
werden. Die Verbindung der Formel (V) kann aber auch vor der Filtration und  
Trocknung des modifizierten Trägermaterials zugegeben werden.  
Das Aufbringen einer oder mehrerer Metallocenverbindungen vorzugsweise der  
15 Formel (A) und einer oder mehrerer Organometallverbindungen der Formel (V) auf  
das modifizierte Trägermaterial geht vorzugsweise so vonstatten, daß eine oder  
mehrere Metallocenverbindungen der Formel (A) in einem oben beschriebenen  
Lösemittel gelöst bzw. suspendiert wird und anschließend eine oder mehrere  
Verbindungen der Formel (V), die vorzugsweise ebenfalls gelöst bzw. suspendiert  
20 ist, umgesetzt werden. Das stöchiometrische Verhältnis an Metallocenverbindung  
der Formel (A) und einer Organometallverbindung der (V) beträgt  $100 : 1$  bis  $10^{-4} : 1$ .  
Vorzugsweise beträgt das Verhältnis  $1 : 1$  bis  $10^{-2} : 1$ . Das modifizierte  
Trägermaterial kann entweder direkt im Polymerisationsreaktor oder in einem  
Reaktionskolben in einem oben genannten Lösemittel vorgelegt werden.  
25 Anschließend erfolgt die Zugabe der Mischung aus einer Metallocenverbindung der  
Formel (A) und einer Organometallverbindung der Formel (V). Optional kann aber  
auch eine oder mehrere Metallocenverbindungen der Formel (A) ohne vorherige  
Zugabe einer Organometallverbindung der Formel (V) zu dem modifizierten  
Trägermaterial gegeben werden.  
30 Die Menge an modifizierten Träger zu einer Metallocenverbindung der Formel (A)  
beträgt vorzugsweise  $10\text{g} : 1\ \mu\text{mol}$  bis  $10^{-2}\text{g} : 1\ \mu\text{mol}$ . Das stöchiometrische

Verhältnis an Metallocenverbindung der Formel (A) zu der geträgerten kokatalytisch wirkenden Organobor-aluminiumverbindung, bestehend aus Einheiten der Formel (II), beträgt  $100 : 1$  bis  $10^{-4} : 1$ , vorzugsweise  $1 : 1$  bis  $10^{-2} : 1$ .

Das geträgerte Katalysatorsystem kann direkt zur Polymerisation eingesetzt werden. Es kann aber auch nach Entfernen des Lösemittels resuspendiert zur Polymerisation eingesetzt werden. Der Vorteil dieser Aktivierungsmethode liegt darin, daß es die Option bietet das polymerisationsaktive Katalysatorsystem erst im Reaktor entstehen zu lassen. Dadurch wird verhindert, daß beim Einschleusen des luftempfindlichen Katalysators zum Teil Zersetzung eintritt.

Das erfindungsgemäß dargestellte geträgerte Katalysatorsystem kann entweder direkt zur Polymerisation von Propylen eingesetzt oder vor seiner Verwendung in einem Polymerisationsprozeß mit einem oder mehreren olefinischen Monomeren vorpolymerisiert werden. Die Ausführung der Vorpolymerisation von geträgerten Katalysatorsystemen ist beispielsweise in WO 94/28034 beschrieben.

Die vorliegende Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung von Polypropylen durch Polymerisation von Propylen in Gegenwart des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems, enthaltend mindestens eine Übergangsmetallkomponente der Formel (A). Unter dem Begriff Polymerisation wird eine Homopolymerisation wie auch eine Copolymerisation verstanden, insbesondere jedoch eine Homopolymerisation von Propylen.

Die Polymerisation wird bei einer Temperatur von  $-60$  bis  $300$  °C, bevorzugt  $50$  bis  $200$  °C, ganz besonders bevorzugt  $50 - 80$  °C durchgeführt. Der Druck beträgt  $0,5$  bis  $2000$  bar, bevorzugt  $5$  bis  $64$  bar.

Die Polymerisation kann in Lösung, in Masse, in Suspension oder in der Gasphase, kontinuierlich oder diskontinuierlich, ein- oder mehrstufig durchgeführt werden.

Das erfindungsgemäß dargestellte Katalysatorsystem kann als einzige Katalysatorkomponente für die Polymerisation von Propylen eingesetzt werden, oder bevorzugt in Kombination mit mindestens einer Alkylverbindung der Elemente aus der I. bis III. Hauptgruppe des Periodensystems, wie z.B. einem Aluminium-,  
5 Magnesium- oder Lithiumalkyl oder einem Aluminoxan eingesetzt werden. Die Alkylverbindung wird dem Monomeren oder Suspensionsmittel zugesetzt und dient zur Reinigung des Monomeren von Substanzen, die die Katalysatoraktivität beeinträchtigen können. Die Menge der zugesetzten Alkylverbindung hängt von der Qualität der eingesetzten Monomere ab.

10 Als Molmassenregler und/oder zur Steigerung der Aktivität wird vorzugsweise Wasserstoff zugegeben.

Außerdem kann als Antistatikum eine Mischung aus einem Metallsalz der  
15 Medialansäure, einem Metallsalz der Anthranilsäure und einem Polyamin eingesetzt werden, wie in EP-A-0,636,636 beschrieben.

Kommerziell erhältliche Produkte wie Stadis® 450 der Fa. DuPont, eine Mischung aus Toluol, Isopropanol, Dodecylbenzolsulfonsäure, einem Polyamin, einem  
20 Copolymer aus Dec-1-en und SO<sub>2</sub> sowie Dec-1-en oder ASA®-3 der Fa. Shell und ARU5R® 163 der Firma ICI können ebenfalls verwendet werden.

Vorzugsweise wird das Antistatikum als Lösung eingesetzt, im bevorzugten Fall von Stadis® 450 werden bevorzugt 1 bis 50 Gew.-% dieser Lösung, vorzugsweise 5 bis  
25 Gew.-%, bezogen auf die Masse des eingesetzten Trägerkatalysators (Träger mit kovalent fixierter metalloceniumbildende Verbindung und eine oder mehrere Metallocenverbindungen z.B. der Formel A) eingesetzt. Die benötigten Mengen an Antistatikum können jedoch, je nach Art des eingesetzten Antistatikums, in weiten Bereichen schwanken.

Die eigentliche Polymerisation wird vorzugsweise in flüssigen Monomer (bulk) oder in der Gasphase durchgeführt.

Das Antistatikum kann zu jedem beliebigen Zeitpunkt zur Polymerisation zudosiert werden. Zum Beispiel ist eine bevorzugte Verfahrensweise die, daß das geträgerte Katalysatorsystem in einem organischen Lösemittel, bevorzugt Alkane wie Heptan oder Isododekan, resuspendiert wird. Anschließend wird es unter Rühren in den Polymerisationsautoklav zugegeben. Danach wird das Antistatikum zudosiert. Die Polymerisation wird bei Temperaturen im Bereich von 0 bis 100°C durchgeführt.

Eine weitere bevorzugte Verfahrensweise ist, daß das Antistatikum vor Zugabe des geträgerten katalysatorsystems in den Polymerisationsautoklav zudosiert wird.

Anschließend wird das resuspendierte geträgerte Katalysatorsystem unter Rühren bei Temperaturen im Bereich von 0 bis 100°C zudosiert. Die Polymerisationszeit kann im Bereich von 0,1 bis 24 Stunden. Bevorzugt ist eine Polymerisationszeit im Bereich von 0,1 bis 5 Stunden.

Die mit dem erfindungsgemäßen Katalysatorsystem dargestellten Polypropylene zeigen eine gleichmäßige Kornmorphologie und weisen keine Feinkornanteile auf. Bei der Polymerisation mit dem erfindungsgemäßen Katalysatorsystem treten keine Beläge oder Verbackungen auf.

Mit dem erfindungsgemäßen Katalysatorsystem werden Polypropylene mit außerordentlich hoher Stereo- und Regiospezifität erhalten.

Besonders charakteristisch für die Stereo- und Regiospezifität von Polypropylen ist die Triaden-Taktizität (TT) und der Anteil an 2-1-insertierten Propeneinheiten (RI), die sich aus den <sup>13</sup>C-NMR-Spektren ermitteln lassen.

Die <sup>13</sup>C-NMR- Spektren werden in einem Gemisch aus Hexachlorbutadien und Tetrachlorethan-d<sub>2</sub> bei erhöhter Temperatur (365 K) gemessen. Alle

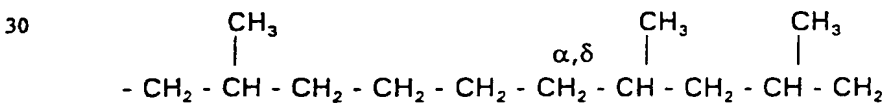
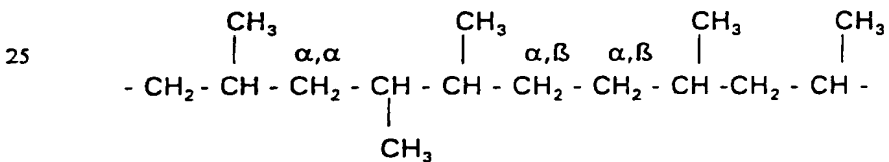
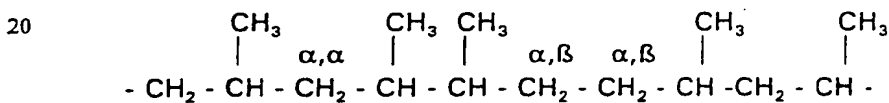
<sup>13</sup>C-NMR-Spektren der gemessenen Polypropylen-Proben werden auf das Resonanzsignal von Tetrachlorethan-d<sub>2</sub> ( $\delta = 73.81$  ppm) geeicht.

Zur Bestimmung der Triaden-Taktizität des Polypropylens werden die Methyl-Resonanzsignale im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum zwischen 23 und 16 ppm betrachtet; vgl. J. C. Randall, Polymer Sequence Determination: Carbon-13 NMR Method, Academic Press New York 1978; A. Zambelli, P. Locatelli, G. Bajo, F. A. Bovey, *Macromolecules* 8 (1975), 687-689; H. N. Cheng, J. A. Ewen, *Makromol. Chem.* 190 (1989), 1931-1943. Drei aufeinander folgende 1-2-insertierte Propeneinheiten, deren Methylgruppen in der "Fischer-Projektion" auf der gleichen Seite angeordnet sind, bezeichnet man als mm - Triade ( $\delta = 21.0$  ppm bis 22.0 ppm). Zeigt nur die zweite Methylgruppe der drei aufeinander folgenden Propeneinheiten zur anderen Seite, spricht man von einer rr-Triade ( $\delta = 19.5$  ppm bis 20.3 ppm) und zeigt nur die dritte Methylgruppe der drei aufeinander folgenden Propeneinheiten zur anderen Seite, von einer mr-Triade ( $\delta = 20.3$  ppm bis 21.0 ppm). Die Triaden-Taktizität berechnet man nach folgender Formel:

$$\text{TT (\%)} = \text{mm} / (\text{mm} + \text{mr} + \text{rr}) \cdot 100$$

15

Wird eine Propeneinheit invers in die wachsende Polymerkette insertiert, spricht man von einer 2-1-Insertion; vgl. T. Tsutsui, N. Ishimaru, A. Mizuno, A. Toyota, N. Kashiwa, *Polymer* 30, (1989), 1350-56. Folgende verschiedene strukturelle Anordnungen sind möglich:



Der Anteil an 2-1-insertierten Propeneinheiten (RI) kann nach folgender Formel berechnet werden:

$$\text{RI (\%)} = 0.5 \text{ la}, \beta (\text{la}, \alpha + \text{la}, \beta + \text{la}, \delta) \cdot 100,$$

35

wobei

1a,a die Summe der Intensitäten der Resonanzsignale bei  $\delta = 41.84, 42.92$  und  $46.22$  ppm,

1a, $\beta$  die Summe der Intensitäten der Resonanzsignale bei  $\delta = 30.13, 32.12, 35.11$  und  $35.57$  ppm

sowie

1a,d die Intensität des Resonanzsignals bei  $\delta = 37.08$  ppm bedeuten.

Das isotaktische Polypropylen, das mit dem erfindungsgemäßen Katalysatorsystem hergestellt worden ist, zeichnet sich durch einen Anteil an 2-1-insertierten Propeneinheiten  $RI < 0.5\%$  bei einer Triaden-Taktizität  $TT > 98.0\%$  und einen Schmelzpunkt  $> 153^\circ\text{C}$  aus, wobei  $M_w/M_n$  des erfindungsgemäßen Polypropylens zwischen 2.5 und 3.5 liegt.

Die mit dem erfindungsgemäßen Katalysatorsystem herstellbaren Propylen-Copolymere zeichnen sich durch eine gegenüber dem Stand der Technik deutlich höhere Molmasse aus. Gleichzeitig sind solche Copolymere durch Einsatz des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems mit hoher Produktivität bei technisch relevanten Prozessparametern ohne Belagsbildung herstellbar.

Das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Polypropylen ist insbesondere zur Herstellung reißfester, harter und steifer Formkörper wie Fasern, Filamente, Spritzgußteile, Folien, Platten oder Großhohlkörpern (z.B. Rohre) geeignet.

Die nachfolgenden Beispiel dienen zur näheren Erläuterung der Erfindung haben jedoch keinen limitierenden Charakter.

Allgemeine Angaben: Herstellung und Handhabung der Verbindungen erfolgten unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter Argonschutz (Schlenk-Technik). Alle benötigten Lösemittel wurden vor Gebrauch durch mehrstündiges Sieden über geeignete Trockenmittel und anschließend Destillation unter Argon absolutiert.

Beispiel 1: Synthese von Bis(pentafluorphenylboroxy)methylalan



5ml Trimethylaluminium (2M in Toluol, 10 mmol) werden in 45 ml Toluol vorgelegt. Bei -40°C werden zu dieser Lösung 6.92g Pentafluorboronsäure (20mmol) in 50ml Toluol über 15 Minuten zugetropft. Es wird 1 Stunde bei -40°C gerührt und anschließend eine weitere Stunde bei Raumtemperatur. Die trübe Lösung wird über eine G4-Fritte filtriert. Es resultiert eine klare, farblose Lösung (0.1M bezogen auf Al) von Bis(phenylboryl)methylalan in Toluol.

Beispiel 2: Trägerung von Bis(pentafluorphenylboryl)methylalan

2g SiO<sub>2</sub> (PQ MS3030, vorbehandelt bei 140°C, 10mbar, 10 Std.) werden in 30 ml Toluol suspendiert und bei Raumtemperatur 0,5 ml N,N-Dimethylanilin zugegeben. Es wird auf 0°C gekühlt und über einen Tropftrichter 40ml der im Beispiel 1 hergestellten Lösung zugetropft. Man läßt auf Raumtemperatur erwärmen und rührt 3 Stunden nach. Die Suspension wird anschließend filtriert und mit Pentan gewaschen. Danach wird der Rückstand im Ölpumpenvakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Es resultieren 4,01g eines helllila gefärbten Trägermaterials.

Beispiel 3: Herstellung des Katalysatorsystems 1

Zu 3.9 mg Dimethylsilandiybis(2-n-propyl-4-(4'-tert.butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid (rac/meso-Verhältnis 1:1, 5 µmol) in 3 ml Toluol werden 0,013 ml Trimethylaluminium (2M in Toluol, 25 µmol) gegeben und 6 Stunden gerührt. Anschließend werden bei Raumtemperatur 0,24 g des im Beispiel 2 hergestellten Trägers zugegeben. Die Katalysatorlösung wird 1 Stunde gerührt und danach das Lösemittel im Ölpumpenvakuum abgezogen. Es resultiert ein rosa farbiges, freifließendes Pulver.

Beispiel 4: Polymerisation mit dem Katalysatorsystem 1

Ein trockener 2l-Reaktor wird zunächst mit Stickstoff und anschließend mit Propylen gespült und mit 1,5 l flüssigem Propylen befüllt. Dazu werden 3 ml TIBA (20% ig in Varsol) zugegeben und 15 Minuten gerührt. Anschließend wird das im Beispiel 3 hergestellte Katalysatorsystem 1 in 20 ml Heptan resuspendiert eingespritzt und mit

15 ml Heptan nachgespült. Das Reaktionsgemisch wird auf die Polymerisationstemperatur von 60°C aufgeheizt und eine Stunde polymerisiert. Gestoppt wird die Polymerisation durch Abgasen des restliche Propylens. Das Polymer wird im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Es resultieren 630g  
5 Polypropylen-Pulver. Der Reaktor zeigte keine Beläge an der Innenwand oder Rührer. Die Katalysatoraktivität beträgt 161 kg PP/g Metallocen x h.

#### Beispiel 5: Herstellung des Katalysatorsystems 2

Zu 3.9 mg Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-tert.butyl-phenyl)-  
10 indenyl)zirkoniumdichlorid (rac/meso 1:1; 5 µmol) in 3 ml Toluol werden 0,013 ml Trimethylaluminium (2M in Toluol, 25 µmol) gegeben und 4 Stunden gerührt. Anschließend werden bei Raumtemperatur 0,24 g des im Beispiel 2 hergestellten Trägers zugegeben. Die Katalysatorlösung wird 1 Stunde gerührt und danach das Lösemittel im Ölpumpenvakuum abgezogen. Es resultiert ein rosa farbendes,  
15 freifließendes Pulver.

#### Beispiel 6: Polymerisation mit dem Katalysatorsystem 2

Ein trockener 2l-Reaktor wird zunächst mit Stickstoff und anschließend mit Propylen gespült und mit 1,5 l flüssigem Propylen befüllt. Dazu werden 3 ml TIBA (20% ig in  
20 Varsol) zugegeben und 15 Minuten gerührt. Anschließend wird das im Beispiel 5 hergestellte Katalysatorsystem 2 in 20 ml Heptan resuspendiert eingespritzt und mit 15 ml Heptan nachgespült. Das Reaktionsgemisch wird auf die Polymerisationstemperatur von 60°C aufgeheizt und eine Stunde polymerisiert. Gestoppt wird die Polymerisation durch Abgasen des restliche Propylens. Das  
25 Polymer wird im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Es resultieren 595 g Polypropylen-Pulver. Der Reaktor zeigte keine Beläge an der Innenwand oder Rührer. Die Katalysatoraktivität beträgt 153 kg PP/g Metallocen x h.

**Beispiel 7: Herstellung des Katalysatorsystems 3**

Zu 3,1 mg Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)-zirkoniumdichlorid (100% rac; 5  $\mu$ mol) in 3 ml Toluol werden 0,02 ml Trimethylaluminium (2M in Toluol, 40  $\mu$ mol) gegeben und 1 Stunde gerührt. Anschließend werden bei Raumtemperatur  
5 0,48 g des im Beispiel 2 hergestellten Trägers zugegeben. Die Katalysatorlösung wird 1 Stunde gerührt und danach das Lösemittel im Ölpumpenvakuum abgezogen. Es resultiert ein rosa farbendes, freifließendes Pulver.

**Beispiel 8: Vergleichspolymerisation mit dem Katalysatorsystem 3**

10 Ein trockener 2l-Reaktor wird zunächst mit Stickstoff und anschließend mit Propylen gespült und mit 1,5 l flüssigem Propylen befüllt. Dazu werden 3 ml TIBA (20% ig in Varsol) zugegeben und 15 Minuten gerührt. Anschließend wird das im Beispiel 7 hergestellte Katalysatorsystem 3 in 20 ml Heptan resuspendiert eingespritzt und mit 15 ml Heptan nachgespült. Das Reaktionsgemisch wird auf die  
15 Polymerisationstemperatur von 60°C aufgeheizt und eine Stunde polymerisiert. Gestoppt wird die Polymerisation durch Abgasen des restliche Propylens. Das Polymer wird im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Es resultieren 320 g Polypropylen-Pulver. Der Reaktor zeigte keine Beläge an der Innenwand oder Rührer. Die Katalysatoraktivität beträgt 103 kg PP/g Metallocen x h.

**Beispiel 9:**

Polymerisation mit dem Katalysatorsystem 2 in Gegenwart von Wasserstoff

Ein trockener 2l-Reaktor wird zunächst mit Stickstoff und anschließend mit Propylen gespült. Anschließend werden 0,3 bar Wasserstoff auf den Reaktor gegeben. Der  
25 Reaktor wird dann mit 1,5 l flüssigem Propylen befüllt. Dazu werden 3 ml TIBA (20% ig in Varsol) zugegeben und 15 Minuten gerührt. Anschließend wird die Hälfte des nach Beispiel 5 hergestellten Katalysatorsystem 2 [ = 1,95 mg Dimethylsilandiyl-bis-(2-ethyl-4-(4'-tert. Butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumchlorid (rac/meso 1:1; 2,5  $\mu$ mol) in 20 ml Heptan resuspendiert eingespritzt und mit 15 ml Heptan nachgespült. Das  
30 Reaktionsgemisch wird auf die Polymerisationstemperatur von 60°C aufgeheizt und eine Stunde polymerisiert. Gestoppt wird die Polymerisation durch Abgasen des

restliche Propylens. Das Polymer wird im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Es resultieren 620 g Polypropylen-Pulver. Der Reaktor zeigte keine Beläge an der Innenwand oder Rührer. Die Katalysatoraktivität beträgt 318 kg PP/g Metallocen x h.

- 5 Die Polymerisationsergebnisse aus den Beispielen sind in Tabelle I zusammengestellt.

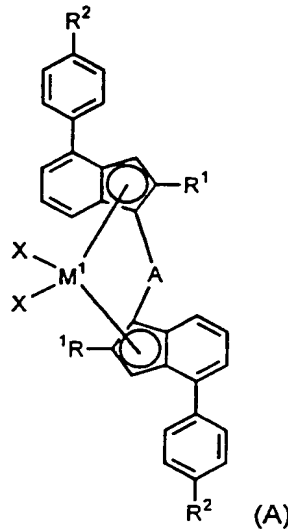
Tabelle I:

Beispiel	rac/meso	Gehalt rac-Form	Ausbeute [kg PP]	Aktivität [kg PP/g Met/h]	Smp. [°C]
4	1 : 1	50%	0.630	161	157
6	1 : 1	50%	0.595	153	154
8	rac	100%	0.640	103	150
9	1 : 1	50%	0,620	318	157

Patentansprüche

1. Katalysatorsystem enthaltend

a) mindestens ein substituiertes Metallocen der Formel A



5

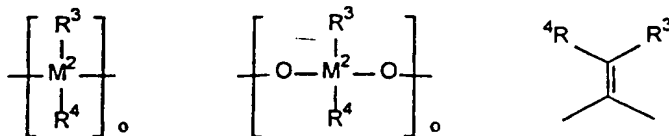
worin

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder eine C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Kohlenwasserstoffgruppe, mit der Einschränkung, daß R<sup>1</sup> nicht Methyl ist, wenn R<sup>2</sup> gleich Wasserstoff ist,

10

M<sup>1</sup> ein Übergangsmetall der Gruppe 4, 5 oder 6 des Periodensystems der Elemente ist,

A eine Verbrückung der Formel



oder =BR<sup>3</sup>, AlR<sup>3</sup>, -S-, -SO-, -SO<sub>2</sub>-, =NR<sup>3</sup>, =PR<sup>3</sup>, =P(O)R<sup>3</sup>, o-Phenylen, 2,2'-Biphenylen ist,

15

worin

M<sup>2</sup> Kohlenstoff, Silizium, Germanium, Zinn, Stickstoff oder Phosphor ist,  
o gleich 1, 2, 3 oder 4 ist,

$R^3$  und  $R^4$  unabhängig voneinander gleich oder verschieden ein Wasserstoffatom, Halogen, eine  $C_1$ - $C_{20}$ -kohlenstoffhaltige Gruppe bedeuten und  $R^3$  und  $R^4$  gemeinsam ein mono- oder polycyclisches Ringsystem bilden können, und

- 5 X gleich oder verschieden für ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine Hydroxylgruppe, eine  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkylgruppe, eine  $C_6$ - $C_{15}$ -Arylgruppe, eine  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkoxygruppe, eine  $C_6$ - $C_{15}$ -Aryloxygruppe, eine Benzylgruppe, eine  $NR^{5_2}$ -Gruppe, wobei  $R^5$  gleich oder verschieden eine  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkylgruppe, eine  $C_6$ - $C_{15}$ -Arylgruppe, eine  $(CH_3)_3Si$ -Gruppe steht,  
 10 wobei das Verhältnis von rac-Isomer zu meso-Isomer des Metallocens der Formel (I) im erfindungsgemäßen Katalysatorsystem zwischen 1:10 und 2:1 liegt,

b) mindestens eine Lewis-Base der Formel I,



15 worin

$R^6$ ,  $R^7$  und  $R^8$  gleich oder verschieden sind und für ein Wasserstoffatom, eine  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl-,  $C_1$ - $C_{20}$ -Halogenalkyl-,  $C_6$ - $C_{40}$ -Aryl-,  $C_6$ - $C_{40}$ -Halogenaryl-,  $C_7$ - $C_{40}$ -Alkylaryl- oder  $C_7$ - $C_{40}$ -Arylalkyl-Gruppe stehen, wobei gegebenenfalls zwei Reste oder alle drei Reste  $R^6$ ,  $R^7$  und  $R^8$  über  $C_2$ - $C_{20}$ -Kohlenstoffeinheiten miteinander verbunden sein können und

20  $M^3$  für ein ein Element der V. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente steht,

c) einen Träger,

d) mindestens eine Organobor-aluminium-Verbindung, die aus Einheiten der Formel

25 II



worin

30  $R^9$  und  $R^{10}$  gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine  $C_1$ - $C_{40}$ -kohlenstoffhaltige Gruppe oder  $R^9$  eine  $-OSiR_3$ -Gruppe sein kann, worin R gleich oder verschieden sind und die gleiche Bedeutung wie  $R^9$  haben,

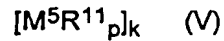
$M^4$  gleich oder verschieden ist und für ein Element der 3. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente steht und

$i$  und  $j$  jeweils eine ganze Zahl 0, 1 oder 2 steht,

aufgebaut ist und die kovalent an den Träger gebunden ist,

5 sowie gegebenenfalls

e) eine Organometallverbindung der Formel V



worin

$M^5$  ein Element der I., II. und III. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente ist,

10

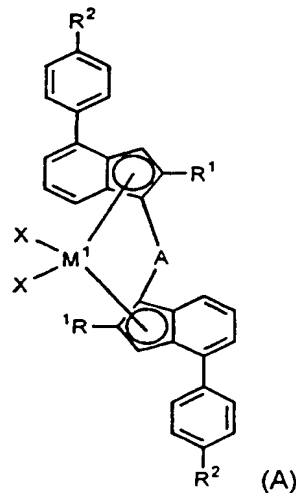
$R^{11}$  gleich oder verschieden ist und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom oder eine  $C_1$ - $C_{40}$ -kohlenstoffhaltige Gruppe bedeutet,

$p$  eine ganze Zahl von 1 bis 3 und

$k$  ist eine ganze Zahl von 1 bis 4 ist.

15

2. Katalysatorsystem nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung der Formel (A)



worin

20

$R^1$  und  $R^2$  gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, eine  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkylgruppe, eine  $C_6$ - $C_{14}$ -Arylgruppe, eine  $C_2$ - $C_{20}$ -Alkenylgruppe, mit

der Einschränkung, daß  $R^1$  nicht Methyl ist, wenn  $R^2$  gleich Wasserstoff ist,

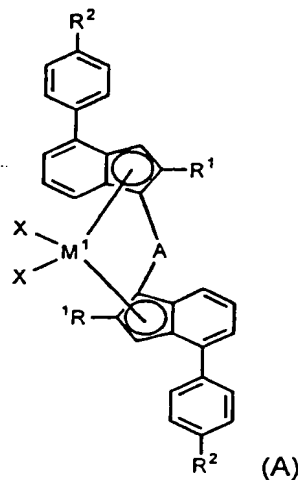
$M^1$  ein Übergangsmetall wie Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob, Tantal, Chrom, Molybdän oder Wolfram, ist,

5  $A$  für Dimethylsilandiyl, Dimethylgermandiyl, Ethyliden, Methylethyliden, 1,1-Dimethylethyliden, 1,2-Dimethylethyliden, Tetramethylethyliden, Isopropyliden, Phenylmethylmethyliden oder Diphenylmethyliden, steht,

$X$  gleich oder verschieden für ein Wasserstoffatom, Fluor, Chlor, Brom oder Iod, eine Hydroxylgruppe, Methyl, Ethyl, Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec-Butyl, tert.-Butyl, Hexyl, Cyclohexyl, Phenyl, Naphthyl, Methoxy, Ethoxy, tert.-Butoxy, eine  $NR^5_2$ -Gruppe, wobei  $R^5$  gleich oder verschieden Methyl und/oder Ethyl, ein Chloratom, ein Fluoratom, steht,

15 wobei das Verhältnis von rac-Isomer zu meso-Isomer des Metallocens der Formel (A) im erfindungsgemäßen Katalysatorsystem zwischen 1:2 und 3:2 liegt.

3. Katalysatorsystem nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die  
20 Verbindung der Formel (A)



worin



R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> gleich oder verschieden sind und Wasserstoff Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, sec-Butyl, iso-Butyl, tert.-Butyl, Pentyl und Hexyl bedeuten, mit der Einschränkung, daß R<sup>1</sup> nicht Methyl ist, wenn R<sup>2</sup> gleich Wasserstoff ist,

5 M<sup>1</sup> für Zirkonium, steht,

A für Dimethylsilandiyl, Dimethylgermandiyl oder Ethyliden, steht,

X gleich oder verschieden für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, eine Hydroxylgruppe, Methyl, Ethyl, Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec-Butyl, tert.-Butyl, Hexyl, Cyclohexyl, Phenyl, Naphthyl, Methoxy, Ethoxy oder tert.-Butoxy, steht,

10 wobei das Verhältnis von rac-Isomer zu meso-Isomer des Metallocens der Formel (A) im erfindungsgemäßen Katalysatorsystem zwischen 1:2 und 3:2 liegt.

15 4. Katalysatorsystem nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß R<sup>9</sup> und R<sup>10</sup> in Formel (II) C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkoxy, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Aryl, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Halogenaryl, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Aryloxy, C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalkyl, C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Halogenarylalkyl, C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Alkylaryl oder C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Halogenalkylaryl sind.

20 5. Katalysatorsystem nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß R<sup>11</sup> in Formel (V) C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>- Alkyl-, C<sub>6</sub>-C<sub>40</sub>-Aryl-, C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalkyl oder C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Alkylaryl ist.

25 6. Katalysatorsystem nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Träger ein organischer oder anorganischer, inerter Feststoff eingesetzt wird.

7. Verfahren zur Herstellung von Polyolefinen durch Polymerisation von Propylen in Gegenwart eines Katalysatorsystems nach einem der Ansprüche 1 bis 6.

8. Verfahren gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation von Propylen zusätzlich in Gegenwart von Wasserstoff erfolgt.
  9. Verwendung eines Katalysatorsystems gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6 zur Herstellung von Polypropylen.
- 5

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 99/03416

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
IPC6: C08F 4/52, C08F 4/646, C08F 110/06		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
IPC6: C08F, C07F		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0576970 A1 (HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT), page 4, line 3 - line 5; page 11, line 10 - line 12; claims --	1-9
Y	EP 0601830 A2 (MITSUBISHI PETROCHEMICAL COMPANY LIMITED), 15 June 1994 (15.06.94) page 2, line 1 - line 47; abstract; claims --	1-9
A	WO 9604290 A1 (THE DOW CHEMICAL COMPANY), 15 February 1996 (15.02.96) page 3, line 5 - line 6; abstract, claims --	1-9
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 05 October 1999 (05.10.99)		Date of mailing of the international search report 02 November 1999 (02.11.99)
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/EP 99/03416

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 9600243 A1 (EXXON CHEMICAL PATENTS INC.), 04 January 1996 (04.01.96) --	1-9
P,X	WO 9940129 A1 (TARGOR GMBH), 12 August 1999 (12.08.99) --	1-9
P,X	DE 19733017 A1 (HOECHST AG), 04 February 1999 (04.02.99); page 6, line 22 - page 8, line 36; page 11, line 50 - line 56; page 12, line 41 - line 49 -- -----	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT  
Information on patent family members

30/08/99

International application No.

PCT/EP 99/03416

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0576970 A1	05/01/94	AT 162194 T AU 661587 B AU 4149193 A CA 2099214 A DE 59307969 D EP 0790076 A ES 2112355 T FI 932961 A JP 6100579 A US 5770753 A US 5786432 A US 5840644 A ZA 9304577 A	15/01/98 27/07/95 06/01/94 28/12/93 00/00/00 20/08/97 01/04/98 28/12/93 12/04/94 23/06/98 28/07/98 24/11/98 01/02/94
EP 0601830 A2	15/06/94	JP 6172438 A US 5449650 A US 5648440 A JP 6172439 A	21/06/94 12/09/95 15/07/97 21/06/94
WO 9604290 A1	15/02/96	AU 693578 B AU 3009095 A BR 9508889 A CA 2195789 A CN 1156997 A CZ 9700316 A EP 0775148 A,B EP 0915098 A FI 970429 A HU 77589 A IL 114790 D JP 10503517 T NO 970441 A NZ 290066 A PL 318434 A US 5527929 A US 5616664 A	02/07/98 04/03/96 30/09/97 15/02/96 13/08/97 14/05/97 28/05/97 12/05/99 31/01/97 29/06/98 00/00/00 31/03/98 26/03/97 26/02/98 09/06/97 18/06/96 01/04/97
WO 9600243 A1	04/01/96	AU 685649 B AU 2870295 A BR 9508119 A CA 2193882 A EP 0766700 A JP 10505366 T PL 317875 A	22/01/98 19/01/96 12/08/97 04/01/96 09/04/97 26/05/98 28/04/97
WO 9940129 A1	12/08/99	DE 19804970 A	12/08/99
DE 19733017 A1	04/02/99	WO 9906414 A	11/02/99

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/03416

<b>A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES</b>		
IPC6: C08F 4/52, C08F 4/646, C08F 110/06 Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
<b>B. RECHERCHIERTE GEBIETE</b>		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)		
IPC6: C08F, C07F		
Recherche, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)		
<b>C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN</b>		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 0576970 A1 (HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT), 5 Januar 1994 (05.01.94), Seite 4, Zeile 3 - Zeile 5; Seite 11, Zeile 10 - Zeile 12, Ansprüche  --	1-9
Y	EP 0601830 A2 (MITSUBISHI PETROCHEMICAL COMPANY LIMITED), 15 Juni 1994 (15.06.94), Seite 2, Zeile 1 - Zeile 47, Zusammenfassung, Ansprüche  --	1-9
A	WO 9604290 A1 (THE DOW CHEMICAL COMPANY), 15 Februar 1996 (15.02.96), Seite 3, Zeile 5 - Zeile 6, Zusammenfassung, Ansprüche  --	1-9
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen. <span style="margin-left: 200px;"><input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie.</span>		
<p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen:</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"&amp;" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
5 Oktober 1999		02. 11. 1999
Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P. B. 5818 Patentlaan 2 NL-2280 HV Rijswijk Tel(+31-70)340-2040, Tx 31 651 epo.nl. Fax(+31-70)340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter  HELENA DANIELSSON/E1s

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/03416

C (Fortsetzung). ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 9600243 A1 (EXXON CHEMICAL PATENTS INC.), 4 Januar 1996 (04.01.96) --	1-9
P,X	WO 9940129 A1 (TARGOR GMBH), 12 August 1999 (12.08.99) --	1-9
P,X	DE 19733017 A1 (HOECHST AG), 4 Februar 1999 (04.02.99), Seite 6, Zeile 22 - Seite 8, Zeile 36; Seite 11, Zeile 50 - Zeile 56; Seite 12, Zeile 41 - Zeile 49 -- -----	1-9

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**  
Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP 99/03416

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0576970 A1	05/01/94	AT 162194 T	15/01/98
		AU 661587 B	27/07/95
		AU 4149193 A	06/01/94
		CA 2099214 A	28/12/93
		DE 59307969 D	00/00/00
		EP 0790076 A	20/08/97
		ES 2112355 T	01/04/98
		FI 932961 A	28/12/93
		JP 6100579 A	12/04/94
		US 5770753 A	23/06/98
		US 5786432 A	28/07/98
		US 5840644 A	24/11/98
		ZA 9304577 A	01/02/94
EP 0601830 A2	15/06/94	JP 6172438 A	21/06/94
		US 5449650 A	12/09/95
		US 5648440 A	15/07/97
		JP 6172439 A	21/06/94
WO 9604290 A1	15/02/96	AU 693578 B	02/07/98
		AU 3009095 A	04/03/96
		BR 9508889 A	30/09/97
		CA 2195789 A	15/02/96
		CN 1156997 A	13/08/97
		CZ 9700316 A	14/05/97
		EP 0775148 A, B	28/05/97
		EP 0915098 A	12/05/99
		FI 970429 A	31/01/97
		HU 77589 A	29/06/98
		IL 114790 D	00/00/00
		JP 10503517 T	31/03/98
		NO 970441 A	26/03/97
		NZ 290066 A	26/02/98
		PL 318434 A	09/06/97
US 5527929 A	18/06/96		
US 5616664 A	01/04/97		
WO 9600243 A1	04/01/96	AU 685649 B	22/01/98
		AU 2870295 A	19/01/96
		BR 9508119 A	12/08/97
		CA 2193882 A	04/01/96
		EP 0766700 A	09/04/97
		JP 10505366 T	26/05/98
		PL 317875 A	28/04/97
WO 9940129 A1	12/08/99	DE 19804970 A	12/08/99
DE 19733017 A1	04/02/99	WO 9906414 A	11/02/99



**WO9961487 A1**  
**CATALYST SYSTEM AND THE USE OF SAID CATALYST SYSTEM FOR POLYMERISING**  
**PROPYLENE**  
**TARGOR GMBH**

**Inventor(s):**BOHNEN, Hans ;GÖRES, Markus ;FRITZE, Cornelia

**Application No.** EP9903416 EP, **Filed** 19990518, **A1 Published** 19991202

**Abstract:** The invention relates to catalyst systems and to their use for polymerising propylene. The inventive catalyst system contains at least one metallocene in the form of a rac-meso-isomer mixture, at least one organoboroaluminium compound, at least one inert support, at least one Lewis base and optionally, at least one other organometallic compound.

**Int'l Class:** C08F00452; C08F004646 C08F11006

**Priority:** DE 198 23 172.5 19980523 DE 198 23 171.7 19980523

**Designated States:** BR CN JP KR US AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE

**Patents Cited:**

EP0576970 (Y) [0]

EP0601830 (Y) [0]

WO9604290 (A) [0]

WO9600243 (A) [0]

WO9940129 (XP) [0]

DE19733017 (XP) [0]

**Patents Citing This One (1):**

WO2004007569A1

20040122 BASELL POLYOLEFINE GMBH  
PREPARATION OF CATALYST SYSTEMS